

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ

В. Т. СВИЩЕНКО и Н. Д. ТЮТЕВА

Введение

За последние годы в технической литературе появилось большое количество работ, посвященных исследованию влияния малых добавок модификаторов (бора, титана, ванадия и других) на свойства конструкционных и инструментальных сталей.

В этих работах высказываются противоречивые мнения о причинах влияния модифицирования. Многие исследователи делают предположение, что малые добавки улучшают свойства стали только в том случае, если они входят в твердый раствор, изменяя легированность аустенита, то есть эти исследователи не видят разницы между модифицированием и легированием.

Большая часть исследователей считает, что малые добавки не могут изменить свойства стали во всем объеме зерен металла, действуя как легирующие элементы. Эти добавки распределяются неравномерно, а только на поверхности зерен, изменяя (уменьшая) значение поверхностной энергии зерен, в результате чего изменяется прокаливаемость, микроструктура и механические свойства стали. Распределение добавки на поверхности зерен связывается с адсорбцией поверхностно-активных частиц (атомов) модификатора растущими гранями кристаллов, то есть действие модификаторов объясняется с точки зрения адсорбционной теории модифицирования [1;2]. По нашему мнению, экспериментальные данные по исследованию влияния малых добавок доказывают правильность адсорбционной теории модифицирования.

Влияние модифицирования эта теория объясняет главным образом тем, что модификатор, являясь поверхностно-активным по отношению к кристаллизующемуся веществу, может адсорбироваться гранями растущих из расплава кристаллов, уменьшая поверхностную энергию граней и кристаллов в целом. Уменьшение поверхностной энергии приводит к увеличению устойчивости зародышей кристаллизации и замедляет скорость их роста, благодаря чему в каждом данном объеме имеет возможность развиться гораздо большее число центров, чем обычно, и структура металла получается более мелкозернистой. Эта способность модификаторов улучшать структуру и механические свойства сплава проявляется не всегда, а только при введении очень малых количеств модификатора и до определенного оптимального количества.

Добавка больших количеств модификатора (больше оптимального количества) приводит к так называемому „перемодифицированию“, когда структура и свойства сплава не только не улучшаются, но ухудшаются. Как указывает Семенченко [2], явление „перемодифицирования“ до сих пор остается необъяснимым.

Некоторые экспериментальные данные позволяют сделать заключение, что влияние модифицирования зависит в очень сильной степени от скорости охлаждения отливки, а также от режима последующей термической обработки. Однако этот вопрос недостаточно исследован экспериментально и не обоснован теоретически.

Следует также отметить, что во всех как экспериментальных, так и теоретических работах по модифицированию влияние модифицирования на свойства сплава связывается только с изменением микроструктуры и иногда прокаливаемости сплава. В настоящей работе показано, что в сложных многофазных сплавах под влиянием модифицирования происходит изменение в составе фаз и дано теоретическое обоснование этого изменения. Сделана попытка объяснить явление „перемодифицирования“ и обосновать теоретически зависимость влияния модифицирования от скорости охлаждения отливки и режима последующей термической обработки.

Перераспределение легирующих элементов между фазами сплава под влиянием модифицирования

Изменение в составе фаз сплава под влиянием модифицирования с точки зрения адсорбционной теории модифицирования можно обосновать неравномерным изменением устойчивости растущих кристаллов (центров кристаллизации) отдельных фаз, которое связано с неравномерным изменением их поверхностной энергии в результате избирательной адсорбции гранями кристаллов поверхностно-активного элемента (модификатора).

При кристаллизации стали по равновесной диаграмме состояния растут кристаллы твердого раствора с наименьшей потенциальной энергией (кристаллы равновесного химического состава). В каждом данном объеме могут возникнуть центры кристаллизации неравновесного химического состава, но эти центры менее устойчивы и поэтому легче разрушаются тепловой энергией.

Потенциальная энергия кристалла состоит из энергии решетки и поверхностной энергии, причем значение последней возрастает с увеличением степени дисперсности системы, так как при этом растет отношение количества поверхностных атомов к общему количеству атомов.

В ряде теоретических работ по модифицированию [2; 3] указывается, что состояние и поведение высокодисперсной системы определяется ее свободной поверхностной энергией. Поверхностная энергия кристаллов разного химического состава под влиянием модификатора уменьшается неравномерно вследствие избирательной адсорбции поверхностно активного элемента определенными гранями (повидимому, гранями с наибольшей поверхностной энергией [1]), следовательно, также не одинаково должна изменяться устойчивость кристаллов разного химического состава под влиянием модифицирования. Поэтому в присутствии поверхностно-активного элемента наиболее устойчивыми могут оказаться кристаллы твердого раствора, концентрация легирующих элементов в которых будет отличной от таковой в кристаллах твердого раствора немодифицированной стали. Таким образом, поверхностно-активная добавка может вызвать изменение в соотношении количества легирующих элементов в растущих кристаллах твердого раствора и той части сплава, которая находится еще в расплавленном состоянии (по сравнению с тем же соотношением в немодифицированной стали).

При охлаждении из расплавленного состояния сложного сплава, например, быстрорежущей стали, происходит кристаллизация нескольких фаз. В быстрорежущей стали вначале кристаллизуется $\delta(\alpha)$ — фаза [4] с повышенной концентрацией вольфрама, ванадия и хрома и с незначительной концентрацией углерода. По мере роста кристаллов $\delta(\alpha)$ — фазы в соседних объемах жидкости происходит постепенное увеличение концентрации углерода, которая в какой-то момент делается настолько значительной, что кристаллизация $\delta(\alpha)$ — фазы прекратится и начинается выпадение кристаллов γ — твердого раствора, так как кристаллы $\delta(\alpha)$ — фазы станут при повышенной концентрации углерода менее устойчивыми, чем кристаллы γ — твердого раствора. Ввиду того, что среднее содержание углерода в кристаллах γ — твер-

дого раствора будет меньше заданного, в остающейся жидкости процент углерода будет все время повышаться, пока концентрация его не достигнет эвтектической, после чего начнется кристаллизация эвтектики (карбидов). Повидимому, кристаллизация карбидов не может происходить при концентрации углерода меньше эвтектической концентрации, так как при этом не могут появиться достаточно крупные и устойчивые центры кристаллизации карбидов.

Так как под влиянием модифицирования устойчивость кристаллов отдельных фаз изменяется неодинаково, то модифицирование должно изменять не только состав, но и количество отдельных фаз по сравнению с немодифицированным сплавом. В присутствии поверхностно-активного элемента (модификатора) в быстрорежущей стали кристаллизация $\delta(\alpha)$ — фазы может закончиться, а кристаллизация эвтектики начаться при каких-то других концентрациях углерода, по сравнению с немодифицированной сталью. Таким образом, возможно увеличение или уменьшение $\delta(\alpha)$ — фазы и карбидной фазы под влиянием модифицирования, что также может вызвать изменение в химическом составе аустенита.

Следует отметить, что по тем же причинам — неравномерного изменения устойчивости кристаллов разного химического состава под влиянием модификатора — состав карбидной фазы модифицированной стали должен быть отличным от состава карбидной фазы немодифицированной стали.

Влияние поверхностной энергии поликристаллической системы на изменение химического состава фаз должно быть особенно велико в момент образования центров кристаллизации, когда система находится в предельно дисперсном состоянии. Это влияние должно возрастать с увеличением скорости охлаждения отливки, так как при ускоренном охлаждении образуется большее количество центров кристаллизации, т. е. растет степень дисперсности. Отсюда следует, что наиболее значительного перераспределения легирующих элементов между фазами литой быстрорежущей стали можно достигнуть в том случае, если отливка охлаждается с большой скоростью, закаливается в процессе остывания (при отливке быстрорежущей стали в кокиль) и не проходит в дальнейшем операций отжига и закалки. Отжиг и закалка быстрорежущей стали в значительной степени устраняет влияние модифицирования, что подтверждается экспериментальными данными Невзоровой [3], которая не обнаружила изменения режущих свойств литого модифицированного инструмента из быстрорежущей стали после отжига и закалки по сравнению с литым немодифицированным инструментом.

Повидимому, возможность изменения в химическом составе фаз модифицированной стали возрастает с увеличением содержания в стали легирующих элементов.

Вопрос о перераспределении легирующих элементов между фазами сплава под влиянием модифицирования ставится впервые, поэтому в технической литературе нет работ, посвященных специально исследованию этого вопроса. Однако некоторые экспериментальные данные указывают на изменение в составе фаз модифицированной стали по сравнению с немодифицированной сталью. Приведем несколько примеров.

1. Известно [5], что модифицирование высоколегированной кованой конструкционной стали не изменяет ее прокаливаемости, в то время как прокаливаемость низколегированной стали резко улучшается под влиянием модифицирования. Улучшение прокаливаемости низколегированной стали объясняется уменьшением поверхностной энергии зерен аустенита под влиянием адсорбции поверхностно-активной добавки. Это уменьшение поверхностной энергии приводит к повышению термодинамической устойчивости аустенита, благодаря чему превращение аустенита начинается позже, чем без влияния поверхностно-активной добавки.

Подобное явление должно происходить и в модифицированной высоко-

легированной стали. Отсутствие улучшения прокаливаемости высоколегированной стали под влиянием модифицирования можно объяснить только различием в химическом составе аустенита модифицированной и немодифицированной высоколегированной стали после окончания нагрева стали под закалку. Повидимому, присутствие поверхностно-активного элемента увеличивает устойчивость карбидов, в результате чего меньшее их количество переходит в твердый раствор при нагреве стали под закалку, и аустенит модифицированной стали получается менее легированным, чем аустенит немодифицированной стали. Возможно, что общая легированность аустенита и не изменяется, а изменяется лишь распределение отдельных элементов между твердым раствором и карбидной фазой. Таким образом, прокаливаемость высоколегированной стали зависит от двух факторов: 1) изменения устойчивости аустенита под влиянием уменьшения поверхностной энергии его зерен в результате адсорбции поверхностно-активного элемента и 2) изменения устойчивости аустенита под влиянием изменения его химического состава. Эти два фактора могут оказывать примерно равное, но противоположное влияние на прокаливаемость.

2. О перераспределении легирующих элементов между фазами сплава под влиянием модифицирования свидетельствует и появление отпускной хрупкости в модифицированной конструкционной улучшаемой стали, а также изменение механических свойств, которое не всегда связано с изменением прокаливаемости и микроструктуры стали.

3. На кафедре металловедения Томского политехнического института была проведена работа [6] по модифицированию бором литой быстрорежущей стали, отлитой в кокиль. Установлено, что модифицирование бором приводит к изменению количества и химического состава фаз литой стали. В модифицированной бором стали (по сравнению с немодифицированной) количество темной составляющей ($\delta(\alpha)$ — фаза) уменьшается, а количество карбидной фазы увеличивается. Концентрация вольфрама в γ — твердом растворе увеличивается, а в карбидной фазе уменьшается. Концентрация углерода и хрома в γ — твердом растворе уменьшается, а в карбидной фазе увеличивается.

Наиболее благоприятное перераспределение легирующих элементов достигается при добавке $0,015 + 0,025\%$ бора в виде ферробора при условии предварительного раскисления стали алюминием из расчета присадки $0,09\%$ алюминия.

Добавка больших и меньших количеств бора, чем указано, приводит к менее заметному изменению в составе фаз.

В результате изменения химического состава фаз изменяется микротвердость структурных составляющих модифицированной бором литой быстрорежущей стали. Твердость карбидной эвтектики модифицированной стали выше твердости карбидной эвтектики немодифицированной стали, что можно объяснить только увеличением количества карбидов в карбидной эвтектике под влиянием модифицирования.

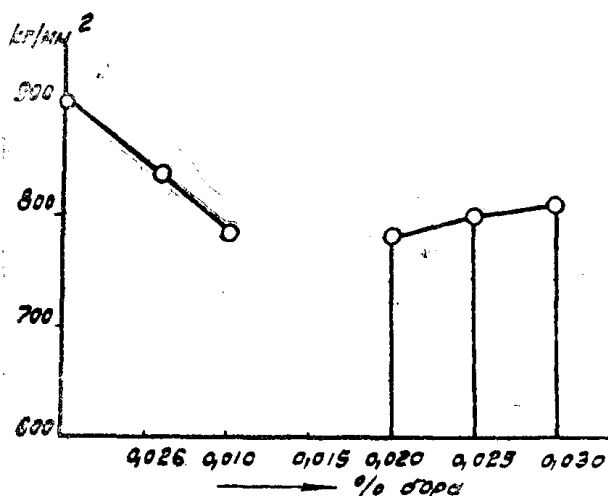
Микротвердость светлой составляющей — γ — твердого раствора (фиг. 1) уменьшается с увеличением содержания бора до оптимального содержания ($0,015 + 0,025\%$) и снова увеличивается при дальнейшем увеличении содержания бора.

Модифицирование бором улучшает микроструктуру литой быстрорежущей стали — получается очень тонкая сетка карбидной эвтектики и мелкое зерно. В результате улучшения микроструктуры и благоприятного перераспределения легирующих элементов между фазами происходит резкое увеличение вязкости и стойкости литого модифицированного бором инструмента. Стойкость модифицированного бором инструмента возрастает в 3—4 раза по сравнению со стойкостью немодифицированного инструмента при работе с ударной нагрузкой (фрезеровании).

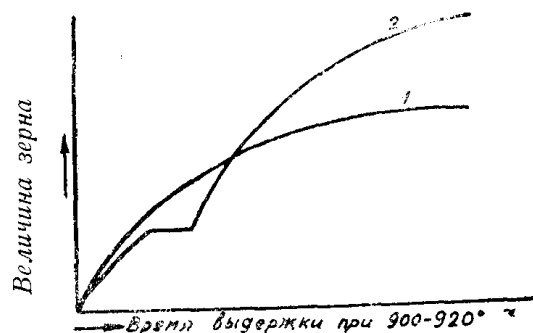
0 „перемодифицировании“

Как уже отмечалось, модифицирование оказывает положительное влияние на свойства сплава только при введении малых количеств модификатора до определенного оптимального количества. Дальнейшее увеличение добавки модификатора приводит к „перемодифицированию“, т. е. к ослаблению модифицирующего действия поверхностно-активного элемента. При добавке модификатора в количестве, значительно превышающем оптимальное количество, свойства сплава (прокаливаемость) и микроструктура могут даже ухудшиться по сравнению с немодифицированным сплавом. Причины „перемодифицирования“ до сих пор не выяснены.

В настоящей работе сделана попытка объяснить явление „перемодифицирования“ с точки зрения адсорбционной теории модифицирования на основании работ по исследованию влияния модифицирования на рост зерна аустенита при нагреве стали.



Фиг. 1. Изменение микротвердости светлой составляющей сплавов с средним содержанием вольфрама (13,01—15,85% w) в зависимости от содержания бора



Фиг. 2. Рост зерна аустенита (Винаров)

1—немодифицированная сталь
2—модифицированная сталь

В технической литературе имеются указания на неравномерный рост зерна аустенита при нагреве модифицированной стали. Особенно хорошо это показано Винаровым [7], исследовавшим влияние модифицирования бором на величину зерна аустенита при нагреве стали следующего химического состава: 0,35—0,45% C; 0,25—0,30% Si и 0,45—0,70% Mn.

Винаров [7] дает следующую картину роста зерна аустенита модифицированной и немодифицированной стали (фиг. 2) при выдержке при температуре 900—925°. Зерно немодифицированной стали (кривая 1) растет более или менее равномерно. Зерно модифицированной стали (кривая 2) вначале растет замедленно по сравнению с немодифицированной сталью. Это замедление связано с постепенным заполнением поверхности зерен поверхностно-активными частицами (атомами) модификатора, вследствие чего уменьшается поверхностная энергия зерен и повышается их термодинамическая устойчивость.

По мере роста зерен общая их поверхность постепенно сокращается до значений, при которых введенное в сталь количество модификатора оказывается достаточным для покрытия всей поверхности зерен аустенита сплошной одноатомной (или близкой к тому) пленкой модификатора. К этому мо-

менту рост зерна аустенита очень сильно замедляется или наступает кратковременная остановка в росте зерна.

„Однако энергетический импульс, создаваемый неравновесным состоянием зерна, не прекращает своего действия и с течением времени достигает величины, достаточной для прорыва адсорбционного слоя. С этого момента снова идет рост зерна со скоростью большей, чем при обычном процессе, без вмешательства поверхностно-активного элемента. С этого же момента идет также стабилизация самой пленки, т. е. собирание ее более прочными силами химической связи на отдельных участках в своеобразные „сгустки“—процесс, подобный коагуляции, происходящий внутри зерна в поверхностной его зоне. В дальнейшем, при охлаждении стали, после превращения $\gamma \rightarrow \alpha$, эти „сгустки“ дают образование богатой бором фазы (бориды и карбобориды железа), выделяющейся по границам зерен и наблюдавшейся при микроскопическом исследовании“ [7].

Чем большее количество поверхностно-активного элемента содержит сталь, тем раньше должна наступить остановка в росте зерна. Винаров [7] указывает, что в стали с содержанием $0,003 + 0,004\%$ бора зерно не увеличивается при выдержке $10 + 20$ минут при температуре $900 - 920^\circ$; в стали с $0,01\%$ бора при той же температуре зерно (более мелкое) не растет в течение $4 + 6$ минут. В стали с $0,05\%$ бора уловить остановку в росте зерна не удастся, так как, повидимому, она происходит при очень малых величинах зерна и практически неуловимых выдержках.

Нам кажется возможным связать явление „перемодифицирования“ с ускоренным ростом зерна модифицированной стали. При ускоренном росте зерна поверхностно-активные частицы (атомы модификатора) не успевают распределяться равномерно на сокращающейся поверхности зерен, создаются условия для скопления поверхностно-активных частиц на отдельных участках. При этом поверхностно-активные частицы (атомы) образуют кристаллическую решетку (модификатора или химического соединения модификатора с элементами, входящими в состав сплава) или входят в твердый раствор. Модификатор в этом случае действует уже не как поверхностно-активный элемент, а как обычный легирующий элемент.

Модифицирование конструкционной малолегированной стали может наиболее заметно улучшить прокаливаемость стали в том случае, если количество модификатора необходимо и достаточно для создания сплошного адсорбционного слоя (одноатомного или близкого к тому) из поверхностно-активных частиц к моменту окончания нагрева стали под закалку (когда зерно аустенита имеет определенную величину). При меньшем количестве влияние модификатора будет менее значительным. При большем количестве модификатора зерно аустенита покроется сплошной пленкой из поверхностно-активных частиц раньше окончания нагрева стали под закалку (когда зерно аустенита будет мельче, чем в первом случае). Так как нагрев стали будет продолжаться, то за остановкой в росте зерна произойдет его ускоренный рост, который вызовет скопление поверхностно-активных частиц на отдельных участках и образование кристаллической решетки модификатора или химического соединения, благодаря чему возрастет количество принудительных центров кристаллизации. Поверхностная энергия зерен аустенита, лишенного пленки из поверхностно-активных частиц, не уменьшится, а число принудительных центров кристаллизации (перлита) увеличится. В результате прокаливаемость стали не только не улучшится, но может даже ухудшиться.

Аналогичный процесс скопления поверхностно-активных частиц модификатора на отдельных участках должен происходить и при кристаллизации сплава из расплавленного состояния. В этом случае добавка модификатора может оказать наиболее значительное модифицирующее действие в том случае, если количество добавки будет необходимо и достаточно для покрытия поверхности зерна сплошной пленкой поверхностно-активных частиц к мо-

менту окончания кристаллизации. С уменьшением количества добавки эффект модифицирования будет уменьшаться. При добавке большего количества модификатора поверхность зерна покроется сплошной одноатомной пленкой модификатора до окончания кристаллизации. При этом ускоренный рост зерна, который последует за остановкой в его росте, может привести к укрупнению зерна вместо его измельчения.

Зависимость влияния модификатора от скорости охлаждения отливки и режима последующей термической обработки

Из изложенного в предыдущем параграфе следует, что тот или иной эффект действия модификаторов зависит от отношения количества поверхностно-активных частиц (атомов модификатора) к величине адсорбирующей поверхности в процессе остывания отливки и нагрева стали под закалку. Наибольший эффект модифицирования достигается при покрытии всей поверхности кристаллов сплошной одноатомной пленкой из поверхностно-активных частиц (атомов) модификатора к моменту окончания кристаллизации стали из расплавленного состояния и к моменту окончания нагрева стали под закалку. В этом случае наиболее сильно будет уменьшаться поверхностная энергия кристаллов, следовательно, и влияние модификатора должно быть наиболее значительным. В том случае, если количества поверхностно-активных частиц не будет хватать для создания сплошной пленки на поверхности кристаллов к моменту окончания кристаллизации, эффект модифицирования будет менее значительным, так как в этом случае поверхностная энергия кристаллов будет уменьшаться менее значительно.

В случае избыточного количества модификатора произойдет „перемодифицирование“, и модификатор будет действовать уже не как поверхностно-активный элемент, а как обычный легирующий элемент.

Отношение количества поверхностно-активных частиц к величине адсорбирующей поверхности зависит не только от концентрации модификатора, но и от степени дисперсности сплава.

В отливке, охлаждающейся с большей скоростью, будет возникать большее количество центров кристаллизации по сравнению с отливкой, охлаждающейся с меньшей скоростью. Степень дисперсности возрастает с увеличением скорости охлаждения. Поэтому при равном количестве модификатора соотношение между адсорбирующей поверхностью и количеством поверхностно-активных частиц в отливках, охлаждающихся с различной скоростью, будет не одинаково. Следовательно, при разной скорости охлаждения отливки должно быть неодинаковым и влияние одного и того же количества модификатора. При меньшей скорости охлаждения отливки оптимальное количество модификатора должно быть меньше, чем при охлаждении отливки с большей скоростью.

Время нагрева под закалку образцов (деталей) из модифицированной стали, значительно отличающихся по размерам, не одинаково, поэтому не может быть равной и величина зерна аустенита после окончания нагрева под закалку образцов разного размера. Следовательно, и в этом случае при равном количестве модификатора в образцах также неодинаковым будет соотношение между величиной адсорбирующей поверхности и количеством поверхностно-активных частиц. Поэтому и влияние одного и того же количества модификатора на прокаливаемость и механические свойства образцов разного размера из модифицированной конструкционной стали будет также различным.

Оптимальное количество модификатора для крупных образцов (деталей) должно быть меньше, чем для мелких деталей.

Таким образом, влияние модифицирования и оптимальное количество добавки модификатора может изменяться в зависимости от условий и раз-

меров отливки, а также в зависимости от режима последующей термической обработки.

Вопрос о зависимости влияния модифицирования от скорости охлаждения отливки и режима последующей термической обработки, так же как и вопрос об изменении в составе фаз сплава под влиянием модифицирования, ставится впервые. Специальных исследований по этому вопросу нет. Но имеются экспериментальные данные, подтверждающие эту зависимость. Приведем несколько примеров.

1. Известно [5], что добавка бора в количестве $0,0025 + 0,003\%$ весьма эффективно улучшает прокаливаемость и механические свойства малолегированной ковальной или прокатанной закаленной стали после низкого отпуска в сравнительно небольших сечениях. В то же время в стальных изделиях большой толщины те же количества бора не дают устойчивого положительного эффекта. Это можно объяснить только увеличением выдержки при температуре закалки для изделий больших размеров, в результате чего зерно аустенита вырастает, а общая величина адсорбирующей поверхности уменьшается настолько значительно, что наступает перемодифицирование.

2. В работе Невзоровой [8] показано, что добавка одного и того же количества модификатора (титана) повысила режущие свойства резцов (размером 16×25) из быстрорежущей стали, отлитых в песчаные формы по сравнению с немодифицированными резцами и практически не изменила режущие свойства пластин (размером 7×20), отлитых в кокиль (по сравнению с немодифицированными пластинами).

3. В лаборатории металловедения ТПИ было проведено исследование влияния малых добавок бора на прокаливаемость образцов разного сечения литой хромистой стали. Установлено, что одни и те же количества бора не одинаково влияют на прокаливаемость образцов разного размера.

Выводы

1. Модифицирование вызывает изменения в составе фаз сложного сплава. Это изменение особенно значительно при большой скорости охлаждения отливки и в том случае, когда сплав после отливки не подвергается отжигу и закалке.

2. Явление „перемодифицирования“ связано с скоплением поверхностно-активных частиц модификатора на отдельных участках и образованием кристаллической решетки модификатора или химического соединения. Скопление поверхностно-активных частиц модификатора связано с неравномерным ростом зерна модифицированной стали и происходит во время ускоренного роста зерна.

3. Влияние модифицирования зависит не только от количества вводимого модификатора, но также и от условий отливки (скорости охлаждения) и последующей термической обработки сплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р е б и н д е р П. А. и др. Сб. „Исследование в области поверхностных явлений“, „Физико-химические основы модифицирования металлов и сплавов малыми поверхностно-активными примесями“. ОНТИ, стр. 225, 1936.
2. С е м е н ч е н к о В. К. „Цветные металлы“. № 6, 92, 1936.
3. В и н а р о в С. М. Прокаливаемость стали с небольшим содержанием бора. Журн. технической физики, том XIX, вып. 2, 1949.
4. Л е б е д е в Т. А., Р е в и с И. А. Структура и свойства литого инструмента из быстрорежущей стали. Машгиз, 1949.
5. Труды ЦНИИ НКТП и танковой промышленности, № 1 (21), 1945.
6. С в и щ е н к о В. Т. Автореферат на тему: „Модифицирование бором литой быстрорежущей стали“. ТПИ, Томск, 1952.
7. В и н а р о в С. М. Кинетика роста зерна аустенита в стали с малым содержанием бора. Доклады Академии Наук СССР, отд. техн. наук, № 6, 1948.
8. Н е в з о р о в а З. Д. Модифицирование быстрорежущей стали. Сб. „Литой и наплавленный инструмент“. Машгиз, 1951.